

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08L 71/10 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/10542 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1992 (25.06.92) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02280 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1991 (02.12.91) | | (74) Anwalt: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 40 39 924.9 14. Dezember 1990 (14.12.90) DE | | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DROTLOFF, Hans-Otto [DE/DE]; Loreleistraße 7, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). HERRMANN-SCHÖNHERR, Otto [DE/DE]; Grafenstraße 15, D-6140 Bensheim 3 (DE). | | | |
| (54) Title: ALLOYS MADE FROM PARTLY CRYSTALLINE AND AMORPHOUS POLY(ARYL ETHER KETONE) COMPOUNDS | | | |
| (54) Bezeichnung: LEGIERUNGEN AUS TEILKRISTALLINEN UND AMORPHEN POLYARYLEETHERKETONEN | | | |
| (57) Abstract <p>Disclosed are polymer alloys containing (a) 60 to 98 % by wt. of at least one partly crystalline poly(aryl ether ketone) with a limiting viscosity number of 0.2-0.5 dl/g and (b) 40 to 2 % by wt. of at least one amorphous poly(aryl ether ketone) with a limiting viscosity number of 0.2-3.0 dl/g, the weights being based in each case on the total amount of components (a) plus (b) in the alloy. Such polymer alloys can be used to manufacture moulded articles or as matrix materials for composites.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Polymerlegierungen, die a) mindestens ein teilkristallines Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 0,5 dl/g in einer Menge von 60 bis 98 Gewichtsprozent und b) mindestens ein amorphes Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 3,0 dl/g in einer Menge von 40 bis 2 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b) in der Legierung, enthalten und zur Herstellung von Formkörpern oder als Matrixmaterial für Composites verwendet werden können.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|-----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | CN | Guinea | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | IT | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SU+ | Soviet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Beschreibung

Legierungen aus teilkristallinen und amorphen Polyaryletherketonen

Die Erfindung betrifft Legierungen aus teilkristallinen und amorphen Polyetherketonen und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern oder als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe.

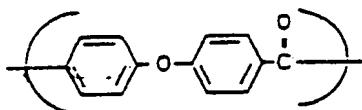
Im Laufe der letzten Jahre ist eine große Zahl von Publikationen erschienen, die die Synthese und Eigenschaften von Polyarylethern beschreiben. Eine der frühesten Arbeiten befaßt sich mit der elektrophilen Substitution aromatischer Dihalogenide mit unsubstituierten aromatischen Verbindungen wie Diphenylether (US-A-3,065,205). Von Johnson und Mitarbeitern (Journal of Polymer Science, A-1, 5, 1967, 2415-2427; US-A-4,107,837 und US-A-4,175,175) werden nukleophile aromatische Substitutionen (Kondensationen) beschrieben. Dieser Syntheseweg führte zu einer neuen Klasse von Polyarylethern, den Polyaryletherketonen.

In jüngster Zeit hat das Interesse an Polyaryletherketonen zugenommen, wie das Erscheinen einer Reihe von Publikationen zeigt: US-A-3,953,400; US-A-3,956,240; US-A-4,247,682; US-A-4,320,224; US-A-4,339,568; Polymer, 22 (1981), 1096-1103; Polymer 24 (1983), 953-958.

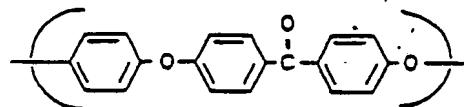
Einige Polyaryletherketone sind hoch kristallin und zeigen Schmelztemperaturen von weit über 300 °C, andere sind amorph. Amorphe und teilkristalline Polyaryletherketone können mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert werden. Polyaryletherketone stellen eine wertvolle Polymerklasse mit hohem Eigenschaftsniveau dar. Sie zeichnen sich u.a. durch eine hohe thermische Beständigkeit und hydrolytische Stabilität aus. Darüberhinaus verfügen die teilkristallinen Polyaryletherketone über eine gute Lösemittelresistenz.

Mehrere teilkristalline Polyaryletherketone sind bereits kommerziell erhältlich, beispielsweise solche mit folgender Struktur:

Polyetherketon (PEK)



Polyetheretherketon (PEEK)



Für einige Anwendungen, beispielsweise als Matrixmaterialien für Composites, sind die bisher erzielten Reißdehnungen und Schmelzeviskositäten der teilkristallinen Polyaryletherketone noch verbessерungsbedürftig.

Es ist nun bekannt, daß technologisch wichtige Eigenschaften von Polymeren, wie die oben genannten, eingestellt werden können, indem man Polymere mit anderen Polymeren legiert. Man ist bis heute jedoch weit davon entfernt, die Eigenschaften einer Legierung aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten gesichert vorhersagen zu können. Daher bleibt das Legieren von Polymeren weitgehend empirisch. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Legierungen auf Basis von teilkristallinen Polyaryletherketonen mit erhöhter Reißdehnung und verbesserter Schmelzeverarbeitbarkeit, insbesondere zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß Legierungen aus teilkristallinen Polyaryletherketonen und amorphen Polyaryletherketonen sowohl höhere Reißdehnungen als auch niedrigere Schmelzeviskositäten aufweisen als die teilkristallinen Polyaryletherketone allein. Dennoch sind die Legierungen (im Gegensatz zu den amorphen Polyaryletherketonen) lösemittelresistent und weisen hohe Moduli auf.

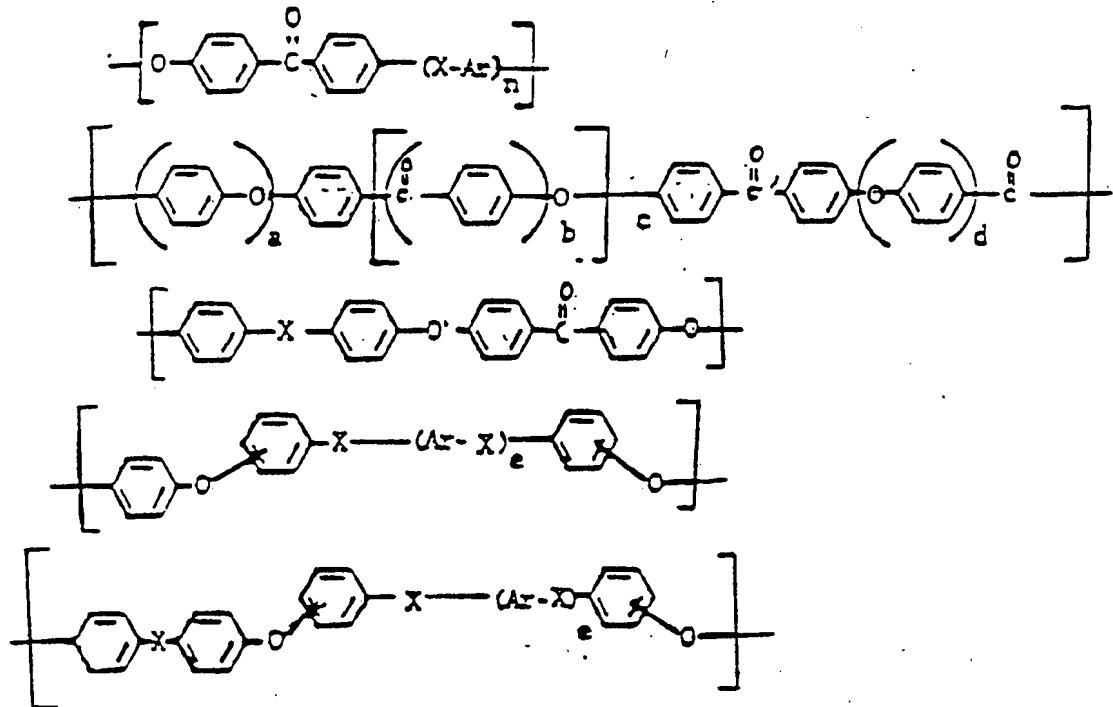
Die Erfindung betrifft somit Polymerlegierungen enthaltend

(a) mindestens ein teilkristallines Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 5,0 dl/g in Mengen von 60 bis 98 Gewichtsprozent und

(b) mindestens ein amorphes Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 3,0 dl/g in Mengen von 40 bis 2 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b) in der Legierung.

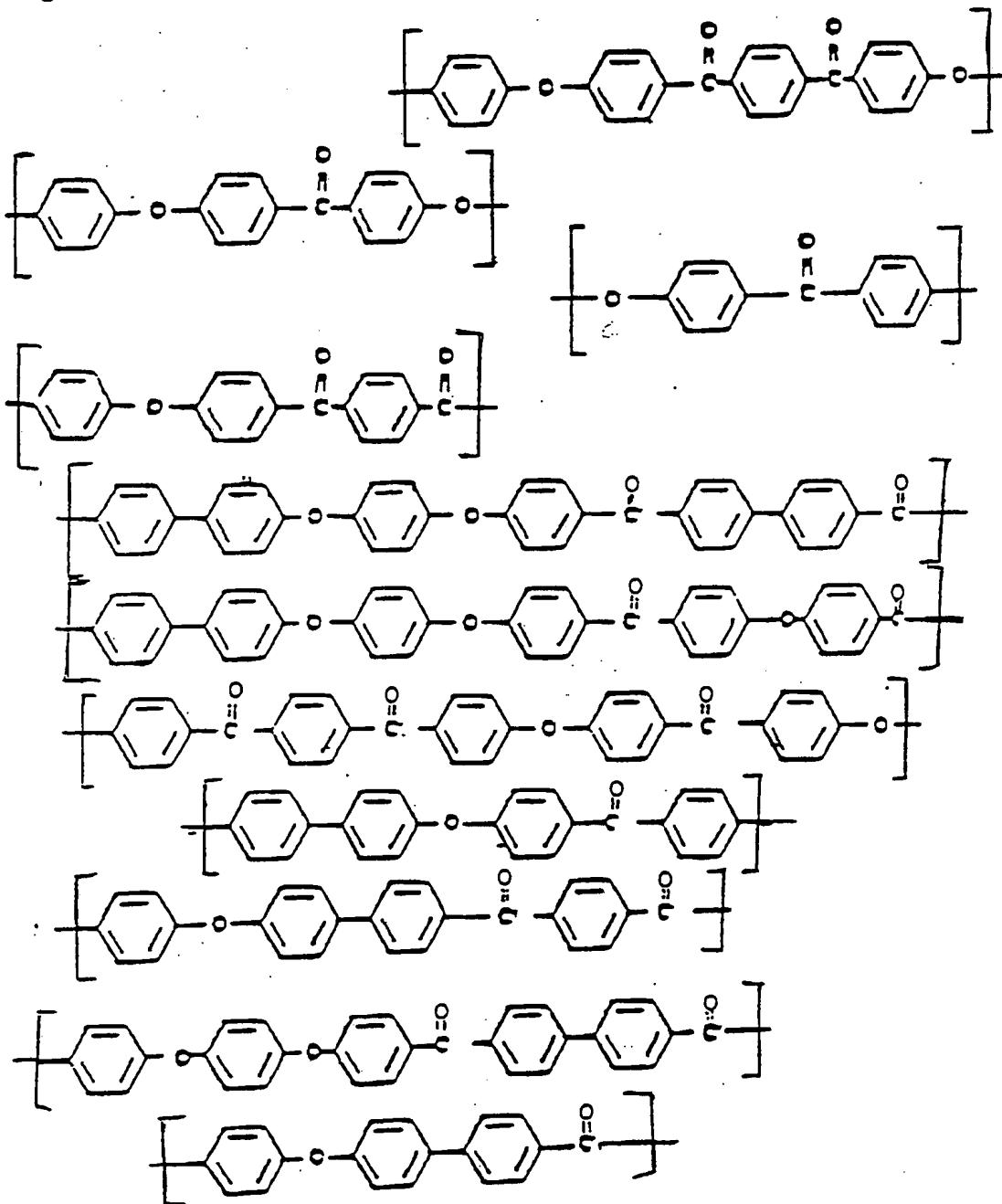
Die teilkristallinen Polyaryletherketone werden vorzugsweise in Mengen von 80 bis 95 Gewichtsprozent und insbesondere von 90 bis 95 Gewichtsprozent eingesetzt. Der Anteil der amorphen Polyaryletherketone beträgt vorzugsweise 20 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 5 Gewichtsprozent.

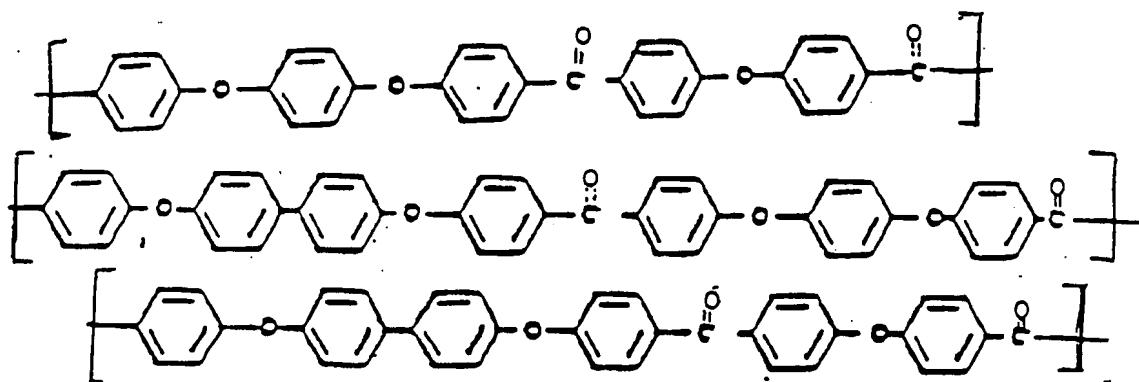
Die Legierungen der vorliegenden Erfindung enthalten als teilkristalline Komponente Polyaryletherketone mit einer oder mehreren Wiederholeinheiten der folgenden Formeln:



wobei Ar unabhängig voneinander einen zweiwertigen aromatischen Rest darstellt,

ausgewählt aus Phenylen, Biphenylen oder Naphthylen, und X unabhängig voneinander für O, CO oder eine direkte Bindung steht, und n eine ganze Zahl von Null bis 3 ist, und b, c, d und e Null oder 1 sind, und a eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist. Vorzugsweise ist d Null, falls b gleich 1 ist. Mindestens eine der enthaltenen Wiederholeinheiten muß jedoch mindestens 1 Gruppe CO aufweisen. Bevorzugte teilkristalline Polyaryletherketone bestehen aus mindestens einer Wiederholeinheit der folgenden Formeln:





Diese teilkristallinen Polyaryletherketone können nach bekannten Methoden synthetisiert werden, die in CA-A-847,963; US-A-4,176,222; US-A-3,953,400; US-A-3,441,538; US-A-3,442,857; US-A-3,516,966; US-A-4,396,755; US-A-4,398,020 beschrieben sind.

Der Begriff teilkristalline Polyaryletherketone, wie er hier verwendet wird, schließt Homopolymere und Copolymere, wie z.B. Terpolymere und Blockcopolymere ein.

Der Staudinger-Index der amorphen Polyaryletherketone wird im allgemeinen in N-Methylpyrrolidon bestimmt. Chloroform oder N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel führen zu vergleichbaren Werten. Wenn das Polymer sich in diesen Lösungsmitteln nicht löst, wird 96 %ige Schwefelsäure verwendet. Die Bestimmung erfolgt bei 25°C.

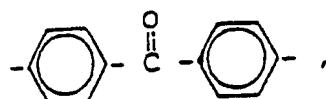
Die teilkristallinen Polyaryletherketone haben vorzugsweise Staudingerindizes von 0,5 bis 2,5 dl/g und insbesondere von 0,7 bis 2,0 dl/g, gemessen in 96%iger Schwefelsäure bei 25°C.

Amorphe Polyaryletherketone, die in den Legierungen gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, weisen keinen Schmelzpunkt, sondern nur eine Glastemperatur auf und sind aus Wiederholeinheiten der Formel I aufgebaut

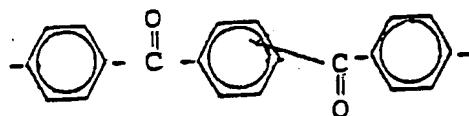
-[O-A-O-B]- (I),

wobei A ausgewählt ist aus den Resten

A1

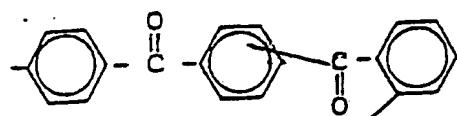


A2



(meta- oder para-
Substitution) oder

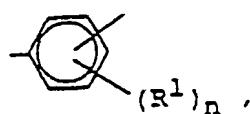
A3



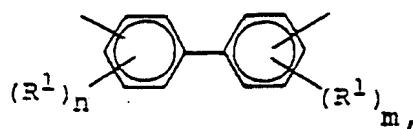
(meta- oder para-
Substitution)

und B ausgewählt ist aus den Resten

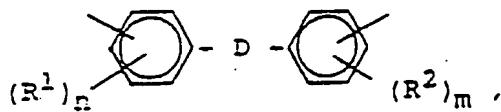
B1



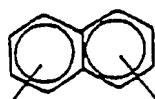
B2



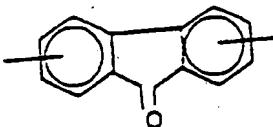
B3



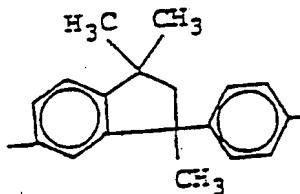
B4

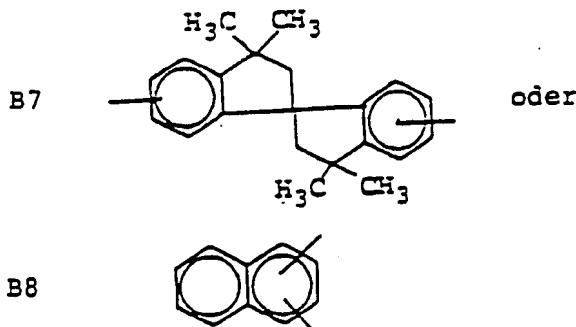


B5



B6

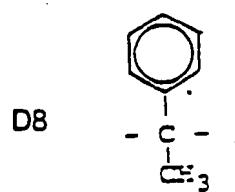
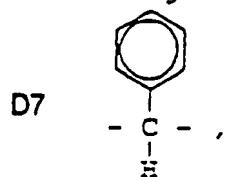
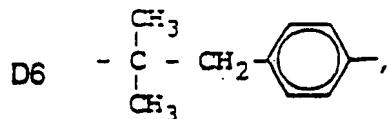




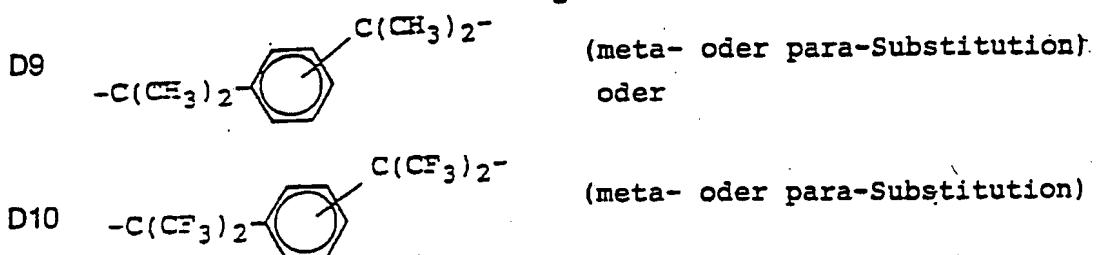
mit R^1 und R^2 die gleich oder verschieden sind und Halogen (F, Cl, Br oder J, vorzugsweise Brom), C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, die verschiedenen Isomeren des Propyls oder Butyls, oder C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, die verschiedenen Propoxy- oder Butoxyreste, darstellen, m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise Null, 1 oder 2, insbesondere Null oder 2. Stellen R^1 und R^2 in den Resten B2 und B3 Halogen dar, sind m und n vorzugsweise 2. D ist ausgewählt aus den zweiwertigen Resten

D1 -O-,

D2 >C = O,

D3 -CH₂-,D4 -C(CH₃)₂-,D5 -C(CF₃)₂-,

8



Das molare Verhältnis der Einheiten A zu B beträgt 0,95:1 bis 1,05:1,0, vorzugsweise 1:1.

Diese amorphen Polyetherketone können nach bekannten Methoden synthetisiert werden. Einige sind in High Performance Polymers, Vol. I(1), 41 ff (1989) und in Polymer 29, 358 ff (1988) beschrieben.

Die aufgeführten amorphen Polyaryletherketone können Homopolymere sein, die also nur eine Einheit vom Typ A und eine Einheit vom Typ B je wiederkehrende Einheit enthalten, oder Copolykondensate, welche zwei oder mehr als zwei verschiedene Einheiten vom Typ A und/oder zwei oder mehr als zwei verschiedene Einheiten vom Typ B enthalten.

A wird bevorzugt ausgewählt aus A1 und A2 und besonders bevorzugt ist A2. B wird bevorzugt ausgewählt aus B1, B2, B3; besonders bevorzugt ist B3. D (in B3) ist vorzugsweise D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10, die vorzugsweise in para-Stellung verknüpft sind. Besonders bevorzugt sind D4, D5, D9, D10.

Ist A ausgewählt worden aus A1 und A2, so stellt B vorzugsweise nicht B4 dar. Wenn B gleich B3 und n gleich Null ist, steht vorzugsweise D für D3 bis D10.

Ist in der Struktureinheit (I) A gleich A3, so ist B bevorzugt B1 oder B2 mit n gleich Null, 1 oder 2, insbesondere gleich Null.

Die amorphen Polyaryletherketone haben vorzugsweise Staudingerindizes von 0,3 bis 1,0 dl/g und insbesondere von 0,3 bis 0,6 dl/g.

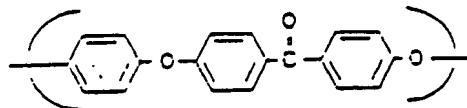
Die Legierungen gemäß der Erfindung werden hergestellt durch bekannte Legierungsmethoden. Beispielsweise werden die Legierungspartner in Form von Pulver oder Granulat gemeinsam in einem Extruder zu Strängen extrudiert und die Stränge zu Granulat zerhackt und dieses in die gewünschte Form beispielsweise durch Pressen oder Spritzgießen gebracht.

Die Legierungen gemäß der Erfindung können Additive enthalten, beispielsweise Plastifizierer, thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Schlagzähmodifizierer oder verstärkende Zusätze wie Glas-, Kohle- oder -Hochmodulfasern, beispielsweise Polyaramidfasern.

Die Legierungen gemäß der Erfindung können insbesondere vorteilhaft als Matrixmaterialien für Verbundwerkstoffe eingesetzt werden, da sie sowohl eine erhöhte Reißdehnung als auch eine gute Fließfähigkeit aufweisen. Insbesondere Composites aus den Legierungen gemäß der Erfindung mit Glasfasern oder Kohlefasern sind mechanisch stabil und gasblasenfrei herstellbar. Die Legierungen eignen sich ferner zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzguß- oder Extrusionsverfahren, beispielsweise in Form von Fasern, Folien und Schläuchen.

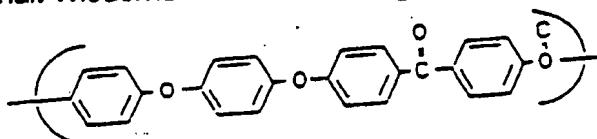
Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Das teilkristalline Polyaryletherketon I mit einem Staudingerindex von 1,2 dl/g, gemessen in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, und einem Schmelzpunkt von 334°C enthält Wiederholeinheiten der folgenden Formel:

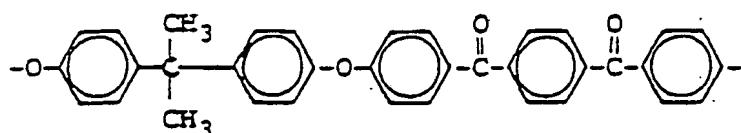


Das teilkristalline Polyaryletherketon II mit einem Staudingerindex von 1,0 dl/g, gemessen in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, und einem Schmelzpunkt von

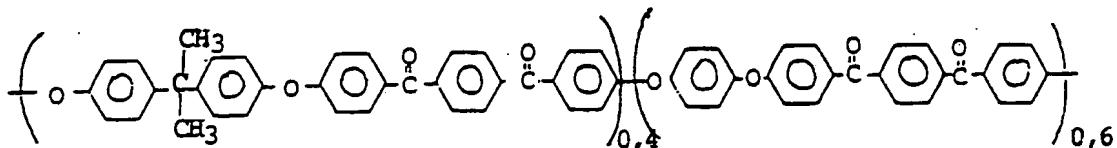
365°C enthält Wiederholeinheiten der folgenden Formel:



Das amorphe Polyaryletherketon III mit einem Staudingerindex von 0,45 dl/g, gemessen in Chloroform bei 25°C und einer Glastemperatur von 160°C besteht aus Wiederholeinheiten der folgenden Formel:



Das amorphe Polyaryletherketon IV mit einem Staudingerindex von 0,46 dl/g gemessen bei 25°C in N-Methylpyrrolidon und einer Glastemperatur von 160°C besteht aus Wiederholeinheiten der folgenden Formel:



Die obengenannten Polymere wurden zunächst getrocknet (140°C, 24 h, verminderter Druck) und anschließend in verschiedenen Gewichtsverhältnissen in einem Meßextruder unter Schutzgas extrudiert (Fa. HAAKE, Rheocord System 90 / Rheomex TW 100 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland). Als Inert- bzw. Schutzgas wurde vorzugsweise Argon eingesetzt. Die erhaltenen Legierungen wurden getrocknet (140°C, 24 h, verminderter Druck) und anschließend entweder zu Formteilen wie Schulterstäben spritzgegossen (Spritzgußmaschine Stübbe S55d der Fa. DEMAG Kalldorf, Bundesrep. Deutschland) oder auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden folgende Geräte verwendet: Schmelzindex - Prüfgerät MPS - D der Fa. Goettfert, Buchen, Bundesrepublik Deutschland zur Messung von Fließfähigkeiten der Legierungen. Zug-Dehnungsmaschine der Fa. Instron, Offenbach, Bundesrepublik Deutschland, zur Ermittlung von mechanischen Eigenschaften.

Differentialkalorimeter DSC 7 der Fa. Perkin Elmer, Überlingen, Bundesrepublik Deutschland, zur Bestimmung von Glastemperaturen der Legierungen.

Beispiel 1

Polyaryletherketon I und Polyaryletherketon III wurden mittels eines Zweischneckenextruders (alle vier Zonen 380 °C) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemeinsam extrudiert und granuliert. Das Granulat wurde anschließend bei 140°C für 24 Stunden unter verminderter Druck getrocknet und für Messungen der Fließfähigkeiten der Legierungen verwendet. In Tab. 1 sind die erhaltenen MFI-Werte (Schmelz-Index nach DIN 53735 - MFI-B, 360°C) angegeben.

Tab. 1: Fließfähigkeit

| Polyaryl- etherketon I | Polyaryl- etherketon III | MFI (360°C) |
|---------------------------|-----------------------------|----------------|
| 100 % | 0 % | 9 |
| 90 % | 10 % | 14 |
| 80 % | 20 % | 18 |
| 70 % | 30 % | 23 |

Die Ergebnisse zeigen, daß die Legierungen gemäß der Erfindung eine niedrigere Schmelzeviskosität als das reine teilkristalline Polyaryletherketon I aufweisen.

Beispiel 2

Polyaryletherketon II und Polyaryletherketon III wurden mittels eines Zweischneckenextruders (alle vier Zonen 380 °C) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemeinsam extrudiert und granuliert. Das Granulat wurde anschließend bei 140°C für 24 Stunden unter verminderter Druck getrocknet und für Messungen der Fließfähigkeiten der Legierungen verwendet. In Tab. 2 sind die erhaltenen MFI-Werte (Schmelz-Index nach DIN 53735 - MFI-B, 400°C) angegeben.

Tab. 2: Fließfähigkeit

| Polyaryl-etherketon II | Polyaryl-etherketon III | MFI (400 °C) |
|------------------------|-------------------------|-----------------|
| 100 % | 0 % | 40 |
| 90 % | 10 % | 48 |
| 80 % | 20 % | 55 |

Die Ergebnisse zeigen, daß die Legierungen gemäß der Erfindung eine niedrigere Schmelzeviskosität als das reine teilkristalline Polyaryletherketon II aufweisen.

Beispiel 3

Nach Beispiel 1 hergestellte Granulate wurden bei 380 °C zu Schulterstäben spritzgegossen. An diesen Zugstäben wurden Zug-Dehnungs-Experimente durchgeführt. Die Tab. 3 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 3: Mechanische Eigenschaften

| Polyaryl-etherketon I | Polyaryl-etherketon III | Anfangsmodul (GPa) | Reißdehnung % | Reißspannung (MPa) |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| 100 % | 0 % | 3,1 | 17 | 68 |
| 90 % | 10 % | 3,0 | 22 | 68 |

Die Ergebnisse zeigen, daß die Legierung gemäß der Erfindung eine höhere Reißdehnung verglichen mit dem reinen teilkristallinen Polyaryletherketon I aufweist. Die weiteren mechanischen Eigenschaften sind von vergleichbarem Niveau.

Beispiel 4

13

Nach Beispiel 2 hergestellte Granulate wurden bei 380 °C zu Schulterstäben spritzgegossen. An diesen Zugstäben wurden Zug-Dehnungs-Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 4 zusammengefaßt sind.

Tab. 4: Mechanische Eigenschaften

| Polyaryl- ether- keton II | Polyaryl- ether- keton III | Anfangsmodul (GPa) | Reißdehnung % | Reißspannung (MPa) |
|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| 100 % | 0 % | 3,4 | 10 | 76 |
| 90 % | 10 % | 3,3 | 15 | 75 |

Die Ergebnisse zeigen, daß die Legierung gemäß der Erfindung eine höhere Reißdehnung ohne Beeinträchtigung der übrigen mechanischen Eigenschaften verglichen mit dem reinen teilkristallinen Polyaryletherketon II aufweist.

Beispiel 5

Amorphes Polyaryletherketon IV (10 %) wurde mit teilkristallinem Polyaryletherketon II (90 %) wie in Beispiel 1 beschrieben gemischt und zu Schulterstäben bei 380 °C spritzgegossen. Die Reißdehnung, ermittelt durch ein Zug-Dehnungs-Experiment, betrug 14 %.

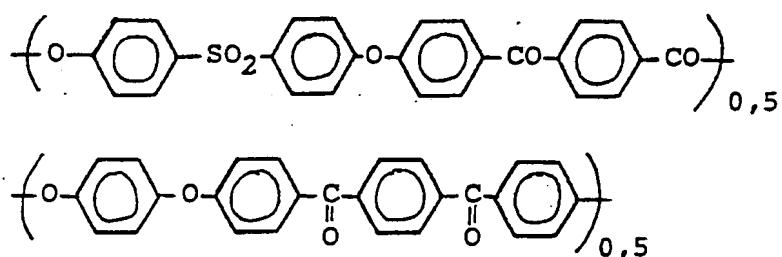
Beispiel 6

Aus 90 % Polyaryletherketon II und 10 % Polyaryletherketon III wurden wie in Beispiel 4 beschrieben Schulterstäbe hergestellt, die anschließend für 30 Tage in N-Methyl-Pyrrolidon, einem Lösungsmittel für das amorphe Polyaryletherketon III, bei 30 °C gelagert wurden. Die Abmessungen und das Gewicht dieser Prüflinge waren

nach der Lagerzeit unverändert. Die mechanischen Eigenschaften der gelagerten Proben wurden nicht beeinträchtigt. Die Meßdaten zeigten keinen Unterschied gegenüber den in Beispiel 4 angegebenen Werten.

Beispiel 7

Polyaryletherketon II und das amorphe Polyaryletherketon V

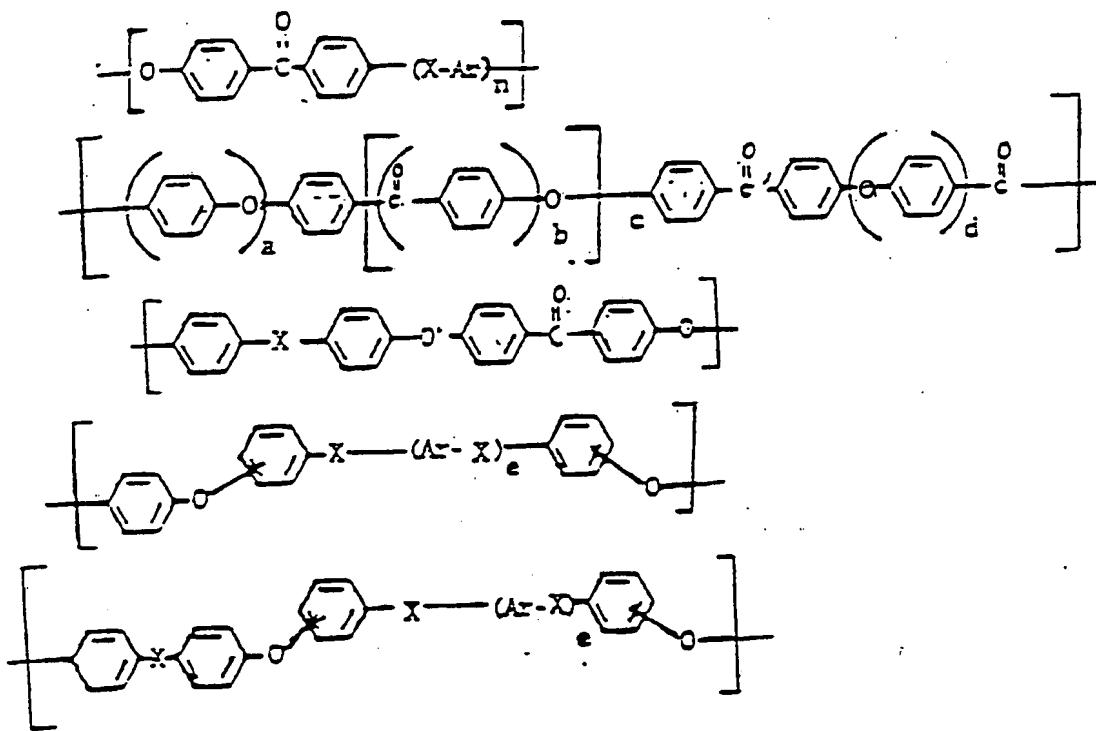


werden im Gewichtsverhältnis 80 zu 20 analog der in Beispiel 4 beschriebenen Vorgehensweise spritzgegossen. Der Anfangsmodul der erhaltenen Legierung betrug 3,3 GPa, die Reißdehnung 20 % und die Reißspannung 79 MPa.

Das verwendete Keton V weist einen Staudinger-Index von 0,5 auf (gemessen bei 25°C in 96 %iger H₂SO₄).

Patentansprüche:

1. **Polymerlegierung, enthaltend**
 - a) **mindestens ein teilkristallines Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 5,0 dl/g in Mengen von 60 bis 98 Gewichtsprozent und**
 - b) **mindestens ein amorphes Polyaryletherketon mit einem Staudingerindex von 0,2 bis 3,0 dl/g in Mengen von 40 bis 2 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b) in der Legierung.**
2. **Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilkristallinen Polyaryletherketone in Mengen von 80 bis 95 Gewichtsprozent und die amorphen Polyaryletherketone in Mengen von 20 bis 5 Gewichtsprozent enthalten sind.**
3. **Legierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die teilkristallinen Polyaryletherketone in Mengen von 90 bis 95 Gewichtsprozent und die amorphen Polyaryletherketone in Mengen von 10 bis 5 Gewichtsprozent enthalten sind.**
4. **Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilkristallinen Polyaryletherketone Staudingerindizes von 0,5 bis 2,5 dl/g und die amorphen Polyaryletherketone Staudingerindizes von 0,3 bis 1,0 dl/g aufweisen.**
5. **Legierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die teilkristallinen Polyaryletherketone Staudingerindizes von 0,7 bis 2,0 dl/g und die amorphen Polyaryletherketone Staudingerindizes von 0,3 bis 0,6 dl/g aufweisen.**
6. **Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Polyaryletherketon Wiederholeinheiten einer oder mehrerer der folgenden Formeln besteht:**



wobei Ar unabhängig voneinander ein divalentes aromatisches Radikal, ausgewählt aus Phenylen, Biphenylen oder Naphthylen,

X unabhängig voneinander O, CO oder eine direkte Bindung,

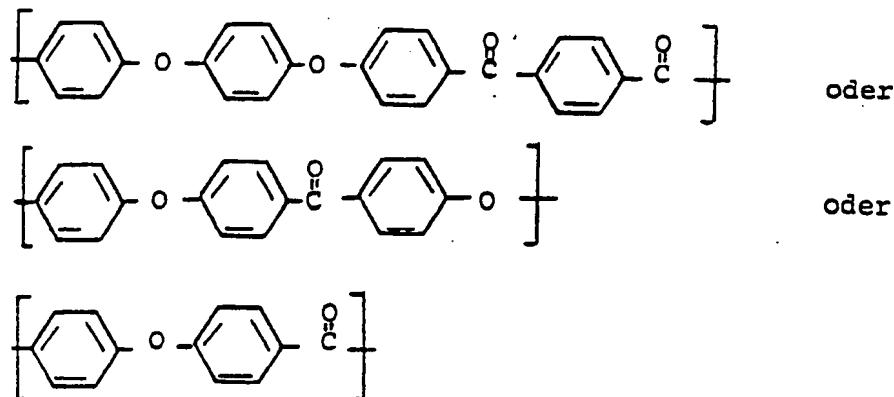
n Null, 1, 2 oder 3,

b, c, d und e Null oder 1,

a 1, 2, 3 oder 4,

bedeuten.

7. Legierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Polyaryletherketon sich aus Wiederholeneinheiten einer der folgenden Strukturen zusammensetzt:

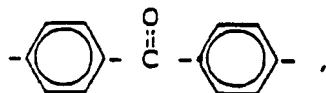


8. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyaryletherketon Wiederholeinheiten der Formel I aufweist

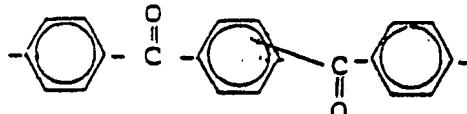
-[O-A-O-B]- (I),

in denen das molare Verhältnis der Einheiten A und B 0,95:1 bis 1,05:1 beträgt, A ausgewählt ist aus den Resten

A1

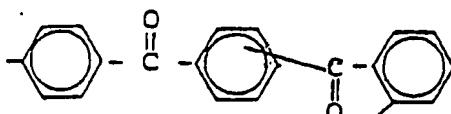


A2



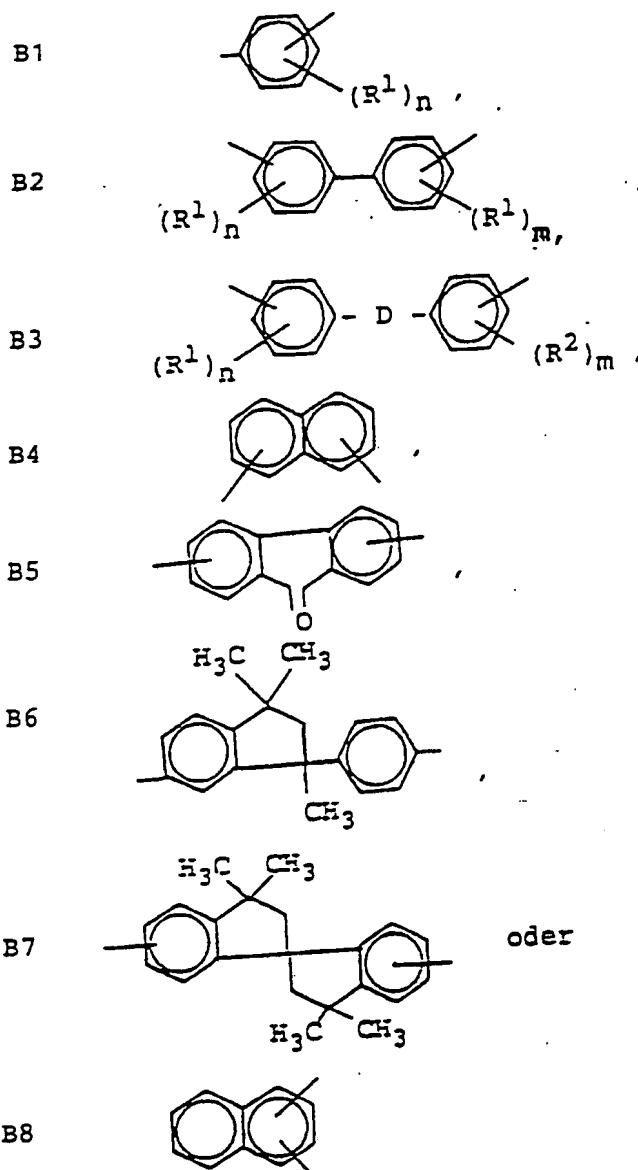
(meta- oder para-
Substitution) oder

A3



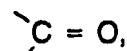
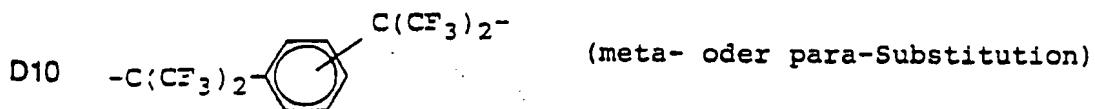
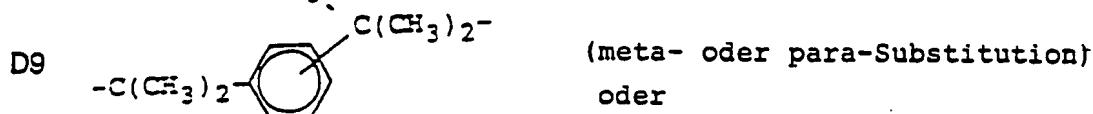
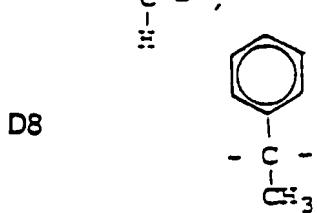
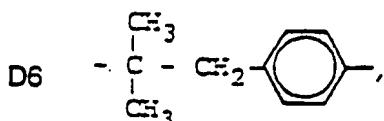
(meta- oder para-
Substitution)

und B ausgewählt ist aus den Resten



wobei R¹ und R², unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, darstellen, m und n unabhängig voneinander Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten und D ausgewählt ist aus den zweiwertigen Resten

D1 -O-,

D2 D3 -CH₂-,D4 -C(CH₃)₂-,D5 -C(CF₃)₂-,

9. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy und m und n Null, 1 oder 2 darstellen, und das molare Verhältnis der Einheiten A zu B 1:1 ist.
10. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheit A gleich A1 oder A2 ist, die Struktureinheit B gleich B1, B2 oder B3 ist, und im Falle B3 die Struktureinheit D aus einem der Reste D2 bis D10 besteht.
11. Legierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheit A gleich A2, die Struktureinheit B gleich B3 und die Struktureinheit D gleich D4, D5, D9 oder D 10 ist.

12. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten A, 4,4'-verknüpft sind.
13. Legierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß $d = \text{Null}$ und $b = 1$ ist.
14. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Einheit B2 oder B3 vorkommt und diese 4,4'-verknüpft ist.
15. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Einheit B1 oder B8 vorkommt und diese 1,4-verknüpft ist.
16. Legierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Einheit B3 mit 1,4-verknüpftem D9 oder D10 vorkommt.
17. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern oder als Matrixmaterial für Composites.
18. Verwendung nach Anspruch 17 zur Herstellung von Spritzgußprodukte oder Extrusionsprodukte in Form von Fasern, Folien oder Schläuchen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/02280

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁴

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ : C08L 71/10

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

| Classification System | Classification Symbols |
|---|------------------------|
| Int. Cl. | C08L |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | |

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

| Category ¹⁰ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------------------|--|-------------------------------------|
| P,Y | EP, A2, 0437845 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 24 July 1991, see the whole document ---- | 1-18 |
| P,Y | US, A, 4985293 (GERALD T. KEEP) 15 Janaury 1991, see the whole document ---- | 1-18 |
| Y | EP, A1, 0113112 (UNION CARBIDE CORPORATION) 11 July 1984, see the whole document ----- | 1-18 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

| | |
|---|---|
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report |
| 20 February 1992 (20.02.92) | 4 March 1992 (04.03.92) |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer |
| European Patent Office | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02280

SA 53584

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report.
The members are as contained in the European Patent Office EPO file on 30/12/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

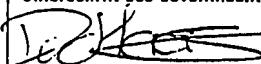
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| EP-A2- 0437845 | 24/07/91 | DE-A- | 4001036 | 18/07/91 |
| US-A- 4985293 | 15/01/91 | NONE | | |
| EP-A1- 0113112 | 11/07/84 | CA-A- JP-A- US-A- | 1246295 59133226 4857625 | 06/12/88 31/07/84 15/08/89 |

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

EPO FORM P0479

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02280

| | | |
|---|--|----------------------------------|
| I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁸ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 08 L 71/10 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete | | |
| Recherchierte Mindestpräfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Cl. ⁵ | C 08 L | |
| Recherchierte nicht zum Mindestpräfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ | | |
| Art ¹⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| P, Y | EP, A2, 0437845 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 24 Juli 1991, siehe Dokument insgesamt -- | 1-18 |
| P, Y | US, A, 4985293 (GERALD T. KEEP) 15 Januar 1991, siehe Dokument insgesamt -- | 1-18 |
| Y | EP, A1, 0113112 (UNION CARBIDE CORPORATION) 11 Juli 1984, siehe Dokument insgesamt ----- | 1-18 |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | | |
| "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 20. Februar 1992 | 04.03.92 | |
| Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  Danielle van der Haas | |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02280

SA 53584

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/12/91.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|----------------------------------|
| EP-A2- 0437845 | 24/07/91 | DE-A- 4001036 | 18/07/91 |
| US-A- 4985293 | 15/01/91 | KEINE | |
| EP-A1- 0113112 | 11/07/84 | CA-A- 1246295 JP-A- 59133226 US-A- 4857625 | 06/12/88 31/07/84 15/08/89 |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0473